PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-219692

(43) Date of publication of application: 30.09.1986

(51)Int.CI.

5/26

C22C 5/02

G11B 7/24

(21)Application number : 60-061137

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(22)Date of filing:

26.03.1985

(72)Inventor: ONO EIJI

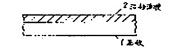
KIMURA KUNIO SANAI SUSUMU YAMADA NOBORU

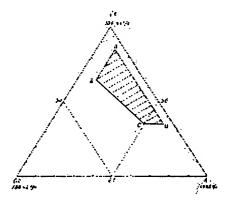
(54) OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive stability and rapid crystallization and enable rewriting, by providing a thin recording film comprising Te, Ge and Au as essential elements in which the ratio of the number of atoms of the elements is in a specified range.

CONSTITUTION: To obtain the thin recording film, Au having the function of enhancing the rate of crystallization is added to a thin Te-Ge film containing not more than about 40at% of Ge and stable as an amorphous substance while restricting the compositional ratio of Te, Ge and Au to within a region A-B-C-D. An optical disk having the thin recording film with the compositional ratio in the region has optically sufficient sensitivity in recording and erasing signals as well as high C/N. Further, moisture resistance is enhanced by adding O to the film, the amount of O added being preferably not more than 30at%. The composition of the thin recording film 2 vapor-deposited on a substrate 1 is controlled by electron beams, the rate of evaporation





from each source is varied for regulating the ratio of the numbers of atoms of Te, Ge, Au, and the operation is carried out while rotating the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

19日本国特許庁(JP)

@ 特許出頭公開

⊕ 公開特許公報(A) 昭61-219692

@Int_Cl.4	識別記号	庁内整理番号		②公開	昭和61年(1986)9月3	日
B 41 M 5/26 C 22 C 5/02 G 11 B 7/24		7447—2H 7730—4K A —8421—5D	審査請求	未請求	発明の数 1 (全9頁	()

❷発明の名称 光学情報記録部材

②符 照 昭60-61137

会出 顧 昭60(1985) 3月26日

砂発 明 者 大 野 鋖 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 明 者 邦 @発 木 村 夫 砂発 明 者 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 内 進 烘 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 明者 \blacksquare 昇 73発 の出 願 人・ 松下電器產業株式会社 門真市大字門真1006番地 の代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

8B #F 48

1、発明の名称

光学情報記録部材

2 、特許請求の範囲

- (1) Te,Ge,Auを必須元素として含み、それらの各元素の原子数の割合が第1図のA、B、C、Dで囲まれた範囲内にある記録薄膜を有することを特徴とする光学情報記録部材。
- (2) 経加物質として酸素Oを含むことを特徴とす 部を昇塩状態から急冷してアモルファス状態にする特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録部材。 ることによりその光学定数を減少させ(白化する
 (3) 酸素の添加量が30ats以下であることを特 ・ また、比較的弱くて長いパルス光を照射して結晶
 数とする特許請求の範囲第2項記載の光学情報記 状態にすることにより光学定数を増大させる(無
 最初材。 化する)ことで記録消去を行なうというもので、
- 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はレーザ光線等を用いて情報信号を高密 度かつ高速に光学的に記録再生し、かつ情報の書 き換えが可能な光学情報記録部材に関するもので ある。

従来の技術

T ● は宝温では結晶として安定であり、アモルファス状態としては存在しない。したがって宝温でアモルファス状態で安定に存在させるために、 様々な添加物が扱案されてむり、代表的な添加物 の一つとしてG• が広く知られている。

G。 は Te-Ge 苺膜中化 おいてネットワーク構造を形成する働きがあり、したがって室温でもTe-Ge 苺膜アモルファズ状態で安定化存在することができる。

しかし、このTo-Go 薄膜も光学配会薄膜の観点から大きく二つに分類することができる。すたわちTo-Go 薄膜は、蒸着法、スパックリング法等で形成されたときにはほとんどの組成範囲にながら、一旦結晶化した後は、比較的強くて急冷ししながら、一旦結晶化に放射部を昇越状態から急れば再である。この過度が約40 at 5以上でもがいた場合、Go の過度が約40 at 5以上でおいたの記録・消去が可能であるのは結晶化部分が回りであるが、わってはもどらず結晶となる。このうちがによってはもどらず結晶となる。このうちがによってはもどらず結晶となる。このうちがによりず照射によりずいるのは結晶化部分が回りで取射により再びアモルファスとなるが、このの記録により再びアモルファスとなるが、この記録により再びアモルファスとして非常に安定に対象導には、アモルファスとして非常に安定にない、比較的多くて長いパルス光を照射したが、比較的な

コントラスト比が不十分であるという欠点を有し ていた。

他方、従来のTeO_x-Au 配母爾族は無化速度は 十分に速いものの再び白化するととは困難である ため、書き換え可能な先ディスクとしては使用で きなかった。

本発明はかかる点に無みてなされたもので、従来のTo-Go 薄膜のアモルファスとして非常に安定であるという特徴と、ToO_x-Au 薄膜に見られるような高速に黒化(結晶化)するという特徴を同時に有する書き換え可能な光学情報記録部材を提供するものである。

問題点を解決するための手段

Te,Ge,Auを必須成分とし、かつその必須成分各元素の原子数の割合が、第1図のA,B,C.Dで囲まれた範囲内に限定された記録薄膜を備える。

作 用

発明者らは、アモルファスとして非常に安定な Go の含有量が3 5 alf 以下のTo-Go 政際の特 部を除熱・除冷しても結晶化速度が過すぎ、実用 化は向いていない。

 $T \circ -G \circ$ を主成分とした記録薄膜としては例えば $G \circ _{16} T \circ _{81} Sb_{2} S_{2}$ 等があるが(特公昭 4 7 -26897 号公報)、とれば消去感度がまだ不十分であり、かつ、書き込みコントラスト比が不十分である。

一方、本発明者らは、 $T \circ \& T \circ O_2$ の混合物である $T \circ O_2$ 薄膜に Au を添加することにより、結晶化速度を大幅に改善できるということを明らかにした(特顧昭 $59 \sim 61463$ 号公報)。

しかし、このTeO₂-Au 記録存膜においては、 一度黒化させると再び白化させることは困難であ り、したがって書き換え可能を記録存膜としては 使用し熱い。

発明が解決しよりとする問題点

従来の T ● - G ● を主成物とする配録薄膜を有する 書き換え可能を光ディスクでは、消去速度が遅くかつ消去感度が不十分であり、加えて、黒化部と白化部の光学定数の差が小さいために書き込み

定組成範囲に適量のAu を添加すると、アモルファスとして非常に安定でありながら、かつ、黒化速度・黒化感度とも非常にすぐれた、光学的に信号の書き換えが可能な配録薄膜となるということを見い出した。

このTo-Go-Au 配録薄膜中におけるGo の働きは、アモルファス状態においてTo あるいはTo-Au 化合物が結晶化しょうとする中へはいりこんでネットワーク構造を形成し、アモルファス状態(信号の配録ビット)を安定に保つものであると考えられる。

またAu の働きは、前去時にTo-Au あるいは Go-Au というような何らかの化合物を形成する ととにより、結晶成長を促進する結晶核のような ものになると考えられ、したがってGo を含む配 母薄膜でさえも十分な消去速度、消去感度が得ら れると考えられる。

夹 佑 例

Te-Ge 薄膜に比較的強くで短いパルス光を照射して照射部を昇温状態から急冷した場合におけ

る、G・ 農田の違いによる照射部の状態変化の違いは以下のように考えられる。

つまり、Ge 改成が約40 e1を以下の、レーザ 光照射後も再びアモルファスとなる範囲では、レ ーザ光照射後の冷却時化Te が六方品の針状結晶 を形成しようとする中へGe がはいりこんでネッ トワーク構造を形成するため、Te の結晶成長が さまたげられていると考えられる。

しかし、Ge 漫度が約40 et 利以上の、レーザ 光を照射後はアモルファスにもどらず結晶となる 範囲では、レーザ光照射後の冷却時にTeGeの結 晶が折出し、このTeGeの結晶は立方晶であるた め容易に粒成長が可能であり、したがってレーザ 光照射時程度の冷却速度ではアモルファスにはな らない結晶となってしまりものと考えられる。

とのうちG。 漫度が約40 at 多以下のTo-Go 薄膜は、比較的弱くてかつ十分に長いパルス光を 照射して照射部を除熱・除冷してやれば結晶化す るものの、アモルファスとして非常に安定である ため結晶化速度が遅く、かつ、結晶成長が不十分

ち、信号の記録、済去がレーザ光により十分実用 可能な光学情報記録薄膜を提供するものである。

さらに、To-Go 薄膜にAu を添加したことにより、配録薄膜の透過率の低下が起とり、配録薄膜における光の吸収率が上昇して高感度となる。また高速に結晶化が完了するために、結晶化が十分に進み、したがって、アモルファスと結晶との光学定数の差が大きくなり、信号書き込み時のコントラスト比が大きくなって、大きなC/Nが得られる。

次に本発明にかいて記録薄膜中の各元素の原子 数の割合を限定した理由について述べる(具体的 な数値を決定した投拠は後述の「実施例2~5」 において詳しく説明する。)。

構成元素のうちで。 はレーザ光照射による加熱。 急冷によってアモルファスとなり、絵熱・除冷に よって結晶となる。 すなわちで。 の相変態による 反射率変化によって信号の記録。 前去が行なわれ るわけであり、第1図の直線CDよりで。 の少な い領域ではで、の量が少なすぎて十分な反射率変 であるためアモルファス状態と結晶状態間の元学 定数変化が小さく、書き込みコントラスト比が不 十分であり、実用には向いていない。

また、TeとTeO2の混合物であるTeOx海膜 KAuを添加することにより、結晶化速度が大幅 化改善されることが明かにされているが、これは TeOx-Au薄膜にレーザ光を照射した場合の合却 時にAuがTe-Auという何らかの化合物を形成し、 Te が結晶化するための一種の結晶核のようを助 きをするものと考えられる。

とのT●O_x-Au記録薄膜は一度無化させると再び白化させるととは困難であるため、書き換え可能な配録薄膜としては使用できない。

本発明による記録薄膜は上記事実に基づき考案されたもので、Ge 機度が約40 a t f 以下のアモルファスとして安定なTe-Ge 薄膜に始品化速度を向上させるAu を添加した記録薄膜であり、かつ、各元素の原子数の割合を制限することによって、アモルファスとして非常に安定でありながら、結晶化時には結晶化速度が十分に大きい、すなわ

化が得られず、大きなC/Nを得るととはできない。

また、収録ABよりAu の少ない領域では、Auの系加効果が十分でない、すなわち結晶化速度が あまり改善されない領域であり、信号の何去速度 の大幅な向上は期待できない。

また、直線BCよりG。の多い領域はGoTo2 に近い組成にAuを添加した領域であって、GoTo2 はアモルファスとして非常に安定であるためいか なる量のAuを添加しても結晶化速度の改善度合 が小さく実用的でない。

以上がTe.Ge. 及びAu についてその組成比を第1図のA、B、C、Dで囲まれた領域に限定した理由である。この領域にある記録序膜を有する光ディスクは、実用上十分な信号の記録、消去

思史と高いC/Nを有している。

なお、第1図におけるA、B、C、Dの各点の 座標を以下に示す。

(Te, Ge, Au) ats

A: (85, 5, 10)

B: (65, 25, 10)

C: (35, 15, 50)

D: (35, 5, 60)

さらに、第1図のA、B、C、Dで囲まれた領域にある記録薄膜にOを添加することによって、 耐湿性が向上することが認められる。

前配配保存収の劣化根標の1つとして、水蒸気の存在下でTe.Ge が酸化されるということがあげられるが、OをTeO2として添加することにより、記録存度中のTe.Ge の配化が進むことを防ぐパリアとしての働きをするものと考えられる。

速度は記録薄膜中のTe,Ge,Auの原子数の割合を開整するためにいるいる変化させた。また薄膜形成は、基材を1 5 O spm で回転しながら行なった。

次に上記方法により作成した試験片の無化特性 (消去特性),白化特性(記録特性)を評価する 方法について第3図を参照しながら説明する。

同図において半導体レーザー3を出た波長 830 mの光は、第1のレンズ4によって疑似平行光 6 となり第2のレンズ6で丸く整形された後、第3のレンズ7で再び平行光になり、ハーフミラー8を介して第4のレンズ9で試験片10上に、波長限界約0.8μmの大きさのスポット1↑に集光され記録が行かわれる。

個号の検出は、試験片10からの反射光をハーフミラー8を介して受け、レンズ12を通して光 感応ダイオード13で行なった。

このようにして半導体レーザーを変調して、試験片上に照射パワーと照射時間のちがう程々のパルスレーザー光を照射することにより、黒化存性。

次に図面を参照しながら本発明をさらに詳しく 脱質する。

第2回は本発明による光学情報記録部材の断面回である。

t は基板で、PMMA, ポリカーポネート, 塩化ピニール, ポリエステル等の透明な樹脂やガラス等を用いることができる。

2は記録薄膜であり、基板1上に蒸着。スパッタリング等によって形成され、膜組成はオージェ電子分光法。誘導結合高周波プラズマ発光分析法。 基級マイクロアナリシス法等を用いて決定すると とができる。

以下、より具体的な例で本発明を詳述する。

配録薄膜の組成制御を容易かつ精度よく行なうために以下の実施例1~4では3 源蒸着が可能を電子ビーム蒸着機を用いて、Te,Ge,Auをそれぞれのソースから基材(アクリル樹脂基板、10×20×1.2 m)上に蒸着し、試験片とした。蒸着は実空度が1×10⁻⁵ Torr以下で行ない、辞膜の厚さは約1200Åとした。各ソースからの蒸着

白化特性を知ることができる。

風化特性の評価には、照射パワーを比較的小さく例えば1 mW/μ㎡程度のパワー密度に固定し、 照射時間を変えて風化開始の照射時間を測定する方法を 適用し、白化特性の評価には、記録部材をあらかじめ風 化しておき、照射時間を例えば50 ms ● c 程度に固定し 白化化必要な照射光パワーを測定する方法を適用する。

作成した試験片を上記評価方法を用いて評価した結果を以下に示す。

実施例1

評価材料組成としてT●とG●の原子数比が85:16となるようK組成制御を行ない、同時KとのTe₈₆Ge₁₅とAuの比を機々K変化させて複数の試験用記録部材を作成した。

第4図 a は $Te_{85}Ge_{15}$ に保ちたから Au の添加量を増化させてゆき、 $1mW/\mu\pi$ のパワーで照射したときの黒化開始に要する照射時間の変化を示したものである。 この図より Au を添加することによって黒化開始の照射時間は大幅に短縮され、かつ反射率変化 R/R o も大きく なることがわかる。 Au を添加しない場合、 $Te_{85}Ge_{15}$ は $1mW/\mu\pi$ 。

1 Ο μ e e c の照射では全く思化しなかったが、Au の添加量が、1 O e t が程度で既に十分を効果が得られ、逆に、6 O e t がを越えるあたりから反射率の変化量が急激に低下するのが認められる。これは反射率変化をもたらす記録薄膜中のT e の量が波少するためと考えられる。

第4図bは、例えば1mW/μμαのパワー15μec 照射して十分に悪化した部分に、照射時間を6 ○ neec として照射パワーを変化して照射したとき の白化開始に要する照射パワーの違いを示している。これから、TeasGe15にAuを添加することで白化開始に要する照射パワーは増大するもの の、Auの添加量が6 ○ atを以下であれば白化に 必要な照射パワーは実用上間重にならないことが わかる。

この2つの図からTe86Ge18 KAuを10~ 60 at%添加することによって記録特性をそこな うことなく、消去速度を大幅に改善することがで きることがわかる。

夹施例 2

第8図 a は $T \bullet_{75}$ Au $_{25}$ に保 ち x が 5 G \bullet の添加量を増加させてゆき、 1 $_{1}$ $_{1}$ $_{1}$ $_{25}$ $_{1}$ $_{1}$ $_{25}$ $_{1}$ $_{1}$ $_{25}$ $_{15}$ $_{$

この図より $T \bullet_{76}$ Au $_{26}$ へのGeの添加量を増加していくととによって馬化開始の照射時間は徐+に長くなり、Geの添加量が23at%をこえるあたりから急散に馬化速度が遅くなる、すなわち 頂去速度が実用的でなくなる。

第 α 図 α は α 図 α 図 α は α 図 α の α の

第6図は TegrGe 33 に保らながら Au の添加量を増化させてゆき、1 mW/um のパワーで照射したときの風化開始に要する照射時間の変化を示したものである。この図より Au を添加することによって、1 O usec の照射では全く風化しない TegrGe 33 が風化するようになるのが認められ、風化開始に要する照射時間は短縮されるのがわかるが、その想度は小さく実用的でない。

これは $T \bullet_{BT} G \bullet_{33}$ は $T \leftarrow N \mathcal{I}_T \times X$ として非常に安定な $T \bullet_2 G \bullet$ となる組成であり、 $T \leftarrow N \mathcal{I}_T \times X$ として安定でありすぎるためAu を添加してもその添加効果が十分に得られないためと考えられる。

実施例3

評価材料組成としてT● とAu の原子数比が 75:25となるよりに組成制御を行ない、同時

ととがわかり、Ge の添加量が5 atf以上であれば十分な記録系度が得られることがわかる。

この2つの図からTe75Au25にGeを5~23 *は多添加することによって記録特性、消去特性と もに良好な記録薄膜を得ることができることがわ かる。

突施例 4

T・50Au 50は作成時代は室風では結晶であるのに対し、G・ を3 atが添加するだけで宝温でもフモルファスで安定となった。

第7図。は $T \bullet_{SO} Au_{SO} K 保 ち たがら G \bullet の添加量を増加させてゆき、<math>1 = W / \mu \pi$ のパワーで照射したときの魚化開始K 要する照射時間の変化を示したものである。

 徐に長くなり、G● の添加量が1 7 e t 9 を c える あたりから急散に悪化速度が遅くなる、 すなわち 係去速度が実用的でなくなる。

無7図 b は、例えば1 mW/μμ のパワーで15 μ e e c 照射して十分に悪化した部分に、照射時間を5 O a e e c として照射パワーを変化して照射したときの白化開始に要する照射パワーの変化を示している。これから T e s O A a s O K G e を添加することで白化開始に要する照射パワーは減少するのがわかり、G e の添加量が5 a t 5 以上であれば十分を記録感度が得られるととがわかる。

この2つの図からT・50Au 50 化G・を5~17・15添加することによって配録特性、摘去特性ともに良好な配録薄膜を得ることができることがわかる。

以上の契約例1~4によって、To,Go,Auを 必須元素とし、かつ各元素の原子数の割合が第1 図のA,B,C,Dで囲まれた範囲内を満たす記 録薄膜は、記録特性、前去特性ともに良好な光学 情報記録部材を提供することができることがわか

足らずでも観察され、添加量が多ければ多いほど 耐湿性が向上するのがわかる。

次に上記記録部材における無化特性および白化 特性をそれぞれ第8図b および第8図c に示す。

類8図。はT●65Ge1OAu25 に保ちながら○の添加量を増化させてゆき、1 mW/μml で照射したときの黒化関始に要する時間の変化を示したものである。この図より○の添加量を増化している。これはT●02のパリアによってT●が結晶化してくくなっているとともに、TeO2の増加によってT●の相対量が減少していることに応しているものと考えられる。しかし、○の添加量がよったようないと考えられる。

第8図 b は、例えば1 mW/u㎡のパワーで15 μs ec 照射して十分に悪化した部分に照射時間を5 O ns ec として照射パワーを変化して照射したときの、白化開始に要する照射パワーの変化を示

5.

実施例5

評価材料組成としてTeとGeとAuの原子数比が85:10:25となるように組成制御を行ない、同時にこのTe85Ge10Au25とOの比を様様に変化させて複数個の試験用記録部材を作成した。この場合の記録薄膜の作成方法は4頭 蒸煮が可能な電子ビーム蒸煮機を使用し、それぞれのソースからTe,TeO2,Ge,Au を蒸灌するものであり、OはTeO2として薄膜中に添加した。他の蒸着条件は前述の実施例と同様である。

している。これからTe₆₆Ge₁₀Au₂₆ にOを添加しても、白化開始に要する照射パワーはほとんど変化せず、白化特性にはほとんど影響しないことがわかる。

以上より、To-Go-Au記録存原の耐度性向上にはOの添加が有効であり、特にOの添加量が3Ootが以下であれば、無化特性。白化特性とも、
に良好に保ちながら耐湿性を向上させることができることがわかる。

実施例 e

基材として1.2t×200¢のアクリル樹脂基材を用い、配録薄膜としてTe_{BO}Ge₂₀薄膜およびTe_{BO}Ge₂₀体展なるである to Induct pig すなわらTe₅₆Ge₁₄Au₃₀ 薄膜を形成して2種類の光ディスクを試作し、特質昭 58-58158 号記載の方法により信号の記録。 前去を行なった。

特開昭 61-219692 (フ)

白化記録, 黒化頂去を行なったところ、T●66 G●14Au30 薄膜を有するディスクでは単一周故数 2 MHz. ディスクの周恵 7 m/® で C/N 5 6 dBを得、10万回記録、頂去を繰り返した後にもC/N の劣化はほとんどみられなかった。

一方、Te₈₀Ge₂₀薄膜を有するディスクでは、 消去ビームを照射しても全く無化せず、したがっ て信号の配録は全く不可能であった。

発明の効果

本発明によるTe-Ge-Au 記録辞度を有する光学情報記録部材は、信号の記録部分はアモルファスとして非常に安定でありながら、消去時には高速に結晶化するために消去感度が非常に良好であり、きわめて実用的な、信号の記録、消去が可能な光ディスクを提供することができる。

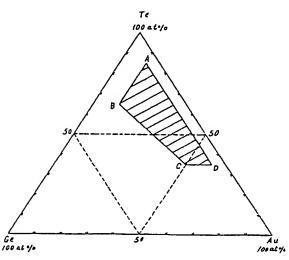
4、図面の簡単な説明

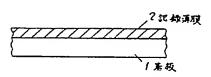
第1図は本発明による光学情報記録部材が有する記録薄膜の組成を示す組成図、第2図は本発明による光学情報記録部材の一実施例の断面図、第 ・3図は本発明による光学情報記録部材の評価装置 の元学系の概略図、第4図a, b, 第5図, 第6図a, b, 第7図a, b, 第8図b, cは光学情報記録部材の黒化特性もしくは自化特性の評価結果を示すグラフ、第8図aは光学情報記録部材の透過率の経時変化を示すグラフである。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

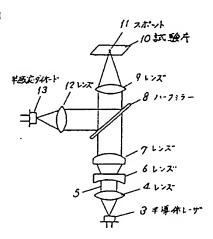
拜 2 🖾





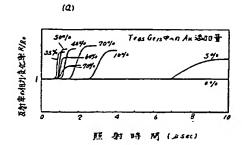


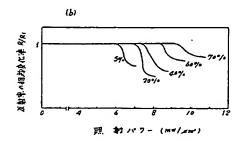
≒ 3 ⊠



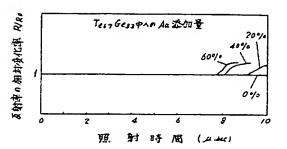
特開昭 61-219692 (8)

男 4 🗵

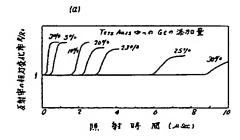


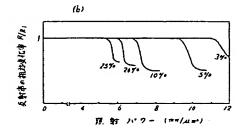


第 5 🖾

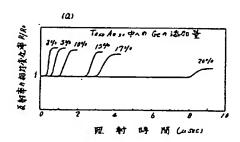


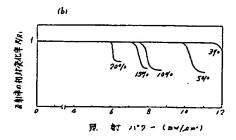
A 6 (Z)





新 7 🖾





第 8 図

